

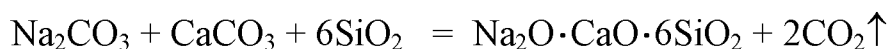
# СТЕКЛО.

## Силикатное стекло.

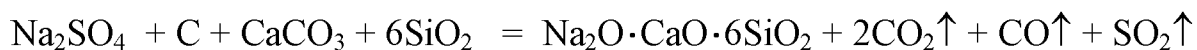
Стёкла – аморфные материалы. Они отличаются от кристаллических веществ многими ценными свойствами, например, однородностью физико-механических свойств, прозрачностью в оптической области спектра, легкой обрабатываемостью в размягченном состоянии.

Состав “нормального”, силикатного стекла выражается формулой  $\text{Na}_2\text{CaSi}_6\text{O}_{14}$  или  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ . Наиболее близко к этому составу подходит обычное оконное стекло.

Основными компонентами сырьевой смеси (шихты) для производства стекла являются сода ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), известняк – мел ( $\text{CaCO}_3$ ) и кварцевый песок ( $\text{SiO}_2$ ). Суммарный процесс образования “нормального” стекла может быть выражен уравнением:



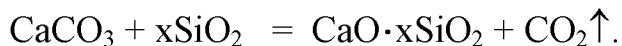
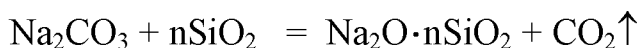
Вместо соды можно использовать более дешёвый сульфат натрия, для разложения которого добавляют нужное количество угля:



Кроме основных компонентов, для придания стёклам нужных свойств в шихту вносят различные добавки в виде оксидов, солей и других веществ.

Процесс *стекловарения* проводят в печах непрерывного действия. Его условно разделяют на несколько стадий:

– на стадии силикатообразования (при  $800 - 1200^\circ$ ) образуется расплав и проходят основные химические реакции между компонентами сырьевой смеси, например:



К концу этой стадии в шихте не остается исходных веществ (песка, соды, мела и т.д.), а продукт представляет собой плотную спёкшуюся массу.

– на стадии стеклообразования ( $1200 - 1250^{\circ}$ ) происходит взаимное растворение силикатов и образуется однородная стекломасса условного состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ , насыщенная газовыми пузырьками ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и др.).

– на стадии осветления ( $1400 - 1600^{\circ}$ ) расплав стекла перемешивают (до нескольких суток) и он освобождается от газовых пузырьков. Затем температуру несколько снижают и проводят стадию гомогенизации, на которой происходит полное усреднение расплава по составу.

– на стадии охлаждения температуру равномерно снижают до  $400-500^{\circ}$ , до достижения величины оптимальной вязкости расплава.

– на стадии формования стеклоизделий используют методы проката (толстое листовое стекло), вытягивания (оконное листовое стекло, трубы, стекловолокно), прессования (стеклянная тара, посуда) или выдувания (узкогорлая тара, сортовая посуда).

– полученные изделия очень медленно доохлаждают для предотвращения возникновения внутренних напряжений.

Как уже упоминалось, для получения стёкол с особыми свойствами в состав шихты вводят различные неорганические добавки. По завершению процесса стекловарения эти добавки, как правило, превращаются в различные оксиды, полностью растворенные в стекле и химически вошедшие в его структуру. В зависимости от своей химической роли в стекле, эти оксиды делят на две группы – *стеклообразующие и модифицирующие*. Атомы элементов оксидов первой группы ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и др.) замещают в структуре стекла атомы кремния, оксидов второй группы ( $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{PbO}$  и др.) – атомы натрия или кальция.

Оксиды бора, алюминия и цинка повышает химическую стойкость стекла, оксиды алюминия и магния – прочность и термостойкость, оксиды фосфора, свинца, бария и цинка снижают температуру размягчения стекла, оксиды свинца и бария, кроме того, повышают коэффициент преломления (например, при образовании свинцового хрусталя). Многие оксиды придают

стеклу окраску, например, изумрудно–зелёную ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), зелёную ( $\text{FeO}$ ), желтую ( $\text{CrO}_3$ ), желто–коричневую ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), синюю ( $\text{CoO}$ ), фиолетовую ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ), красно–розовую ( $\text{Se}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CoO}+\text{B}_2\text{O}_3$ ) и др. Для устранения обычного зеленоватого оттенка оконного стекла ( $\text{Fe}^{2+}$  – зелёный цвет), в стекломассу при варении добавляют соединения селена или марганца, которые придают стеклу розовый цвет. За счёт наложения цветов зеленоватый оттенок пропадает.

**Состав распространенных стекол:**

**таблица 1**

|            | $\text{SiO}_2$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{CaO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{B}_2\text{O}_3$ |
|------------|----------------|-----------------------|----------------------|--------------|--------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|
| Нормальное | 75,3           | 13,0                  |                      | 11,7         |              |                         |                         |                        |
| Оконное    | 72             | 15,3                  |                      | 8,5          | 3,5          | 0,6                     | 0,1                     |                        |
| Бутылочное | 73             | 15,3                  | 1                    | 9,4          | 0,3          | 0,6                     | 0,1                     |                        |
| Посудное   | 74,4           | 2,1                   | 13,2                 | 4,7          | 4,9          | 0,6                     | 0,1                     |                        |
| Пирекс     | 80,9           | 4,5                   | 0,1                  | 0,1          |              | 2,3                     | 0,1                     | 12                     |
| Кварцевое  | 99,9           |                       |                      |              |              |                         |                         |                        |

Физические и физико-механические свойства силикатных стёкол весьма разнообразны. В частности, их плотность колеблется от 2,2 (кварцевое стекло) до 8,0 (свинцово-силикатное стекло). Стёкла, как правило, представляют собой достаточно прочные (модуль упругости 44 – 87 ГПа), но хрупкие материалы, весьма чувствительные к ударным механическим воздействиям. Наибольшая прочность характерна для алюмосиликатных стёкол, наименьшая – для стёкол с высоким содержанием  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{PbO}$ .

Важнейшим оптическим свойством стекла является его прозрачность. Обычное неокрашенное листовое стекло толщиной 6 мм пропускает около 80% солнечного света в ближнем ультрафиолетовом (длины волн 270 – 380 нм), а также видимом (380 – 800 нм) и ближнем инфракрасном (800 – 2600 нм) диапазонах спектра. Стёкла, окрашенные специально введенными оксидами переходных металлов, характеризуются значительно меньшим светопропусканием и применяются как солнцезащитные. Для защиты от

солнечной радиации создают высокоотражающие стекла, получаемые нанесением на поверхность стекла тонких пленок металлов (Fe, Ni, Cr) или оксидов ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{ZnO}$ ).

Наконец, все большее распространение для теплозащиты помещений в холодный период получают так называемые *низкоэмиссионные стёкла*, покрытые тонкой пленкой специального теплоотражающего материала, например, серебра. Такие стёкла хорошо пропускают внутрь помещений солнечный свет, но отличаются исключительно высоким коэффициентом отражения (0,9 против 0,1 у обычного стекла) в дальней инфракрасной области, благодаря чему тепло, излучаемое людьми и тёплыми предметами внутри помещения, отражается обратно в помещение, а не излучается наружу.

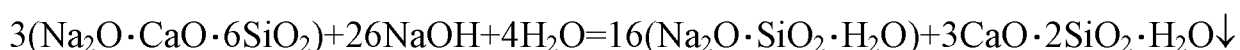
Что касается химических свойств, то большинство технических силикатных стёкол характеризуются высокой стойкостью к действию влажной атмосферы, воды и кислот (кроме HF и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Наиболее сильное химическое разрушение стекла происходит под действием фтороводородной кислоты уже при комнатной температуре. Если количество HF небольшое, идет так называемое матовое травление стекла по реакции:



При избытке HF происходит прозрачное *травление*, без выделения газа и образования нерастворимого фторида кальция:

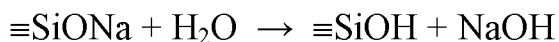


Водные растворы щелочей также довольно быстро разрушают стекло, особенно при нагревании. В основе механизма щелочной коррозии стекла лежит ускоренное извлечение (выщелачивание) из него диоксида кремния, в результате чего структура стекла разрушается, например, по реакции:



В виде тонкого порошка стекло уже при обычных условиях очень медленно реагирует с водой. При этом из структуры стекла выщелачивается, в основном, оксид натрия, переходя в раствор в виде гидроксида, а в

остающемся твёрдом каркасе стекла место катионов натрия замещают атомы водорода в составе силанольных групп:



Таким образом, в случае полного завершения реакции мы получаем в твердом остатке гидросиликат кальция.

Отдельно следует отметить такой стеклообразный теплоизоляционный материал, как *пеностекло*. Его получают, добавляя в шихту или тонкоизмельченный стеклянный бой специальные порообразователи, выделяющие при варке стекла газ и вспучивающие стекломассу (мелкодисперсный углерод, карбид кремния SiC, мел CaCO<sub>3</sub>, пиролюзит MnO<sub>2</sub> и др.). Вспенивают стекло, как правило, при 700 – 900<sup>0</sup> с получением пеноматериала с объемной массой 0,15 – 0,5 г/см<sup>3</sup>. По сравнению с другими неорганическими и органическими утеплителями (пеногипс, пенобетон, пенополистирол), пеностекло обладает уникальным сочетанием высоких значений водо-, термо- и морозостойкости. Оно сохраняет свои свойства даже при температуре кипения жидкого воздуха (–192<sup>0</sup>) и, с другой стороны, может использоваться для теплоизоляции горячих металлических поверхностей вплоть до температур порядка 400<sup>0</sup>.

### **Ситаллы.**

Продукты направленной кристаллизации различных стекол при их термической обработке называются *ситаллами* (или *стеклокерамикой*), они широко применяются в различных отраслях промышленности и строительства. Ситаллы состоят из микрокристаллов с размерами до 200 мкм, равномерно распределенных в объёме и спаянных плёнками аморфного стекла. Таким образом, ситаллы представляют собой *частично закристаллизованные стекла* с объемной концентрацией кристаллических фаз от 20 до 95% (в обычном силикатном стекле объемная концентрация кристаллитов не более 15%).

Как правило, ситаллы получают путем длительной термообработки отформованных стеклянных изделий, в состав которых предварительно введен катализатор (инициатор) кристаллизации. В качестве последнего обычно используют оксиды титана, хрома, никеля, железа, некоторые фториды или сульфиды, а также металлы платиновой группы. Изменяя состав стекла, тип катализатора и режим термообработки, получают ситаллы с различными кристаллическими фазами и заданными свойствами.

Ситаллы обладают весьма ценными физико-механическими и химическими свойствами. От кристаллических веществ того же состава они отличаются пониженной хрупкостью и повышенной прочностью, в особенности на изгиб, а от стекол – повышенной твердостью, износостойкостью, химической и термической устойчивостью. Максимальная рабочая температура ситаллов может превышать 1300°.

В строительстве широко используется группа относительно недорогих ситаллов, получаемых с использованием металлургических шлаков (*шлакоситаллы*), зол – отходов ТЭЦ (*золоситаллы*) или же различных горных пород, таких как базальты, габбро, нефелины, тремолитовые сланцы, лессовые суглинки (*пелроситаллы*). Большинство их по химическому составу относится к силикатам или алюмосиликатам кальция и магния, с возможным участием оксидов натрия и железа. Их отличают высокая прочность и твердость, повышенная устойчивость к истиранию, химическая и термостойкость.